

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 31 日 (31.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/001771 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, 13/00

市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社
宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007740

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都
港区 赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 18 日 (18.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-177965 2002 年 6 月 19 日 (19.06.2002) JP
特願2002-207804 2002 年 7 月 17 日 (17.07.2002) JP
特願2002-221156 2002 年 7 月 30 日 (30.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木内 政行
(KINOUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県
宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産
株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 平野 徹
治 (HIRANO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県
宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株
式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 久野 信治
(HISANO, Nobuharu) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYELECTROLYTE MEMBRANE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高分子電解質膜およびその製造法

(57) Abstract: A polyelectrolyte membrane comprising a mixture of a polymer and a molten salt at a weight ratio of 1/99-99/1 and/or a molten salt that are contained in a polymer micro-porous membrane having a thin hole penetrating through the opposite surfaces thereof. The polyelectrolyte membrane is inexpensive and durable, excellent in mechanical strength, excellent in structural retainability even at high temperature, capable of constantly retaining molten salt in a polymer micro-porous membrane, excellent in heat resistance, capable of exhibiting high ion conductivity even in the absence of water or solvent, and applicable to fuel cells, secondary batteries, electric double-layer capacitors, electrolytic capacitors or the like.

(57) 要約: 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、重量比1/99~99/1の範囲の高分子と溶融塩との混合物および/または溶融塩を含有させてなる高分子電解質膜。該高分子電解質膜は、安価で耐久性があり、機械的強度に優れ、高温でも構造保持性に優れ、高分子微多孔質膜に溶融塩を安定に保持でき、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる。

WO 2004/001771 A1

明 細 書

高分子電解質膜およびその製造法

技術分野

本発明は、高分子電解質膜に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜に関する。

背景技術

従来、リチウムイオン電池などの二次電池では、正極と負極の間に電解質液を含浸させた高分子多孔質膜がセパレータとして用いられているが、電解質液には揮発性、引火性のものが用いられており、漏液したときの安全性が問題となっている。

一方、イミダゾリウム塩、ピリジウム塩などのアンモニウム塩のあるものは、100℃以下、特に室温付近で液体の熔融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくても、200℃以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。しかし、液状であることから取扱いに問題があり、このような熔融塩の取扱いを容易とするために高分子化合物で固体化させた高分子電解質が、これまでに幾つか提案されている。

例えば、特開平8-245828号公報では、有機カルボン酸の脂肪族4級アンモニウム塩とポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエーテルなどの高分子との組成物が開示されている。また、特開平7-118480号公報では、アルキル4級アンモニウム塩構造を有するビニルモノマーの重合体と室温熔融塩との組み合わせが開示されている。また、特開平10-83821号公報、特開2000-3620号公報および特開2000-11753号公報では、イミダゾリウム化合物と酸あるいは酸モノマーから合成される脂肪族熔融塩型ポリマーが開示されている。また、A. Noda ら, *Electrochim Acta*, Vol. 45, 1265

(2000) および特開平 11-86632 号公報にはビニル系ポリマーと熔融塩との組成物、特開平 10-265673 号公報には非フッ素系の高分子化合物でイオン性液体を固体化させた高分子化合物複合体がそれぞれ開示されている。しかし、これらの組成物では、主鎖が炭化水素系脂肪族基を主とするポリマーを用いているため、耐酸化劣化性など耐久性に問題があった。

例えば、特開平 11-306858 号公報には、フッ化ビニリデン系高分子とイミダゾリウム塩の組成物が開示されている。また、J. Electrochem. Soc., Vol. 147, 34 (2000)、Electrochimica Acta, Vol. 46, 1703 (2001) および特開平 11-86632 号公報などには、酸基を有するパーフルオロ系ポリマーと熔融塩との組成物が示されている。しかし、フッ素系のポリマーを用いた場合、耐久性は良いことが予想されるが、コストおよびフッ素系ポリマー製造時の環境負荷が大きい問題がある。従って、安価で耐久性の良い炭化水素系ポリマーを用いたものが求められていた。

一方、高分子多孔質膜と熔融塩の利用として、特開平 11-86632 号公報には、多孔性高分子固体または高分子薄膜に負電荷を導入したポリアニオン樹脂に、イミダゾリウム塩誘導体を含浸させた熔融塩型高分子電解質が開示されているが、具体的には、多孔性のテフロン膜に液体アンモニアとナトリウムを用いてカルボン酸基を導入したり、ポリメタクリル酸ナトリウムの膜に γ 線を照射して多孔化したりするなど、後処理が必要であった。また、フッ素系の高分子はガラス転移温度が室温より低く、高温での機械的強度に問題があり、脂肪族高分子は、耐溶剤性や耐酸化劣化性などの耐久性に劣る場合がある。さらに、多孔性高分子固体の孔径については何らの記載もない。

また、特開平 11-306858 号公報には、フッ素系高分子化合物のマトリクス中にイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する高分子固体電解質が提案されているが、実質的にゲル状であるため、外部からの圧力などに対して変形しやすく、強度が問題となる場合がある。また、フッ素系高分子はガラス転移温度が室温より低いので、高温使用での力学的強度に問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、微細孔からなる構造を明確に有し、安価で耐久性があり、機械的強度に優れ、高温でも構造保持性に優れ、高分子微多孔質膜に熔融塩を安定に保持でき、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示す高分子電解質膜およびその製造法を提供することである。

本発明は、上記目的を、下記の高分子電解質膜およびその製造法を提供することにより達成したものである。

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、重量比 $1/99 \sim 99/1$ の範囲の高分子と熔融塩との混合物および／または熔融塩を含有させてなることを特徴とする高分子電解質膜。」

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、熔融塩を含有させてなることを特徴とする高分子電解質膜。」

「重量比 $1/99 \sim 99/1$ の範囲の高分子と熔融塩との混合物を、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に含有させてなることを特徴とする高分子電解質膜。」

「重量比 $1/99 \sim 99/1$ の範囲の高分子と熔融塩との混合物を、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内および両面に含有させてなることを特徴とする高分子電解質膜。」

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有させ、かつ、重量比 $1/99 \sim 99/1$ の範囲の高分子と熔融塩との混合物からなる層を、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層させてなることを特徴とする高分子電解質膜。」

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を熔融塩に浸漬することによって、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させることを特徴とする熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造法。」

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、重量比 $1/99 \sim 99/1$ の範囲の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜に上記の高分子と

熔融塩との混合物を保持させることを特徴とする高分子と熔融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造法。」

「両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を熔融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に重量比 1 / 99 ~ 99 / 1 の範囲の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を覆層することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。」

図面の簡単な説明

図 1 は、後記実施例 1 および後記実施例 2 における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

図 2 は、後記実施例 3 における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

図 3 は、後記実施例 4 における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜であれば特に限定されないが、含有させる熔融塩に溶解しないものが好ましい。また、溶媒を用いる場合は、該溶媒に溶解しないものが好ましい。両面に貫通する細孔は、直線性であっても、非直線性であってもよい。

上記高分子微多孔質膜としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマーからなるポリオレフィン系微多孔質膜や、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンズイミダゾール、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリンなどの芳香族高分子からなる芳香族高分子微多孔質膜などを用いることがで

きる。

上記高分子微多孔質膜を構成する高分子は、その融点が高くても、ガラス転移温度が低いと高温使用時に機械的強度が劣る恐れがある。本発明においては、高温使用時の耐熱性や、線膨張係数が小さいことによる多孔質構造保持性の観点から、ガラス転移温度を100℃未満に持たない耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜が好ましく用いられ、さらに好ましくはガラス転移温度を120℃未満に持たない、特に好ましくはガラス転移温度を150℃未満に持たない耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜が用いられる。

そのような耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜としては、上記の芳香族高分子からなる芳香族高分子微多孔質膜を好ましく挙げることができる。

また、ガラス転移温度が非常に高く、熱分解が先に進行してガラス転移温度を容易には測定できないような芳香族系耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜を用いてもよく、斯かる芳香族系耐熱性高分子としては、古川淳二、「先端高分子材料シリーズ2 高性能芳香族系高分子材料」、丸善株式会社、東京、p52(1990)に記載されているようなポリ(p-フェニレン)、ポリベンゾチアゾール、ポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)などを挙げることができる。

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、溶媒流延法、押出法、熔融法、延伸法などの公知の方法で製造することができ、市販のものをを用いてもよい。

例えば、上記ポリオレフィン系微多孔質膜は、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィン系フィルムを延伸法で微多孔質化することにより得られ、市販のものを入手して用いることもできる。

また、例えば、芳香族ポリエーテルスルホンからなる芳香族高分子微多孔質膜は、一般的な溶媒流延法により製造される。即ち、芳香族ポリエーテルスルホンを水と混和する溶媒に所定濃度に溶解し、ガラス板状に流延し、これを水中に浸漬してポリマーを析出させ、乾燥することによって、芳香族ポリエーテルスルホンからなる芳香族高分子微多孔質膜を得ることができる。また、市販のものを入手して用いることもできる。芳香族ポリエーテルスルホンは、公知の方法で合成でき、市販のものを入手して用いることもできる。

本発明においては、耐熱性、寸法安定性、特に高温時の寸法安定性、耐溶剤性

、薄膜時の機械的強度が優れることから、ポリイミドからなる高分子微多孔質膜が特に好ましく用いられる。

両面に貫通した細孔を有するポリイミド微多孔質膜は、例えば特開平 1 1 - 3 1 0 6 5 8 号公報および特開 2 0 0 0 - 3 0 6 5 6 8 号公報に開示されている。即ち、ポリイミド前駆体 0. 3 ~ 6 0 重量%と溶媒 9 9. 7 ~ 4 0 重量%とからなる溶液を調製し、該溶液をフィルム状に流延した後、上記溶媒の置換速度を調整するためにポリオレフィンなどの微多孔質膜で流延物の表面を覆い、凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、微多孔質化させる。その後、該ポリイミド前駆体微多孔質膜を熱処理あるいは化学処理することでポリイミド前駆体をイミド化することにより、両面に貫通した細孔を有するポリイミド微多孔質膜を得ることができる。

上記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモノマー、好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを、重合して得られたポリアミック酸あるいはその部分イミド化物であり、熱処理あるいは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ここで、ポリイミド樹脂とは、イミド化率が約 5 0 % 以上の耐熱性ポリマーである。

上記のポリイミド前駆体の溶液の調製に用いられる溶媒としては、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどの有機溶媒が挙げられる。

上記のポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、上記のポリイミド前駆体の溶液の調製に用いられる溶媒と同様な有機溶媒中に大略等モル溶解し、重合することにより得られる。上記のポリイミド前駆体は、対数粘度 (3 0 °C、濃度; 0. 5 g / 1 0 0 mL NMP) が 0. 3 以上、特に 0. 5 ~ 7 であることが好ましい。また、上記重合を約 8 0 °C 以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体得られる。

上記ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフ

エニルエーテル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどのジアミノピリジン化合物が挙げられる。これらのジアミン成分は、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、上記ジアミン成分中の1モル%以上が3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルであることが好ましい。1モル%以上の3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることにより、高分子と熔融塩との混合物を含浸させやすい高分子微多孔質膜を製造できる効果がある。

上記テトラカルボン酸成分としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましいが、2, 3, 3', 4'-または3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2, 3, 3', 4'-または3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。これらのビフェニルテトラカルボン酸類は、2種類以上を混合して用いてもよい。

また、上記テトラカルボン酸成分は、上記のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その平均孔径が、好ましくは0.01~50 μm であり、さらに好ましくは0.05~10 μm である。平均孔径が小さすぎると、高分子と熔融塩との混合物の含浸や熔融塩の含浸が困難となり、大きすぎると、高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、高分子と熔融塩との混合物や熔融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その空孔率が、好ましくは10~9

0体積%であり、さらに好ましくは20～80体積%である。空孔率が小さすぎると、保持できる高分子と熔融塩との混合物の量や熔融塩の量が少なくなり、イオン伝導度が低下するので好ましくない。一方、大きすぎると、高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、高分子と熔融塩との混合物や熔融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

また、本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、その線膨張係数が、 $0.5 \sim 10 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ のものが好ましい。ガーレイ値は、 $10 \sim 1000 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ であるのが好適である。膜厚は、用途によって設定でき、例えば、リチウム電池用の場合は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ とするとよく、燃料電池用の場合は $10 \sim 250 \mu\text{m}$ とするとよい。

本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と熔融塩との混合物における高分子としては、熔融塩とともに含有させることができるものであれば、特に限定されない。例えば、ビニル系高分子として、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステル系高分子、ポリ塩化ビニルやポリフッ化ビニリデンなどのハロゲン系高分子、ポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)などのポリスチレン系高分子、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルなど、主鎖が脂肪族系の高分子が挙げられる。また、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルケトンケトン、芳香族ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることできる。

上記高分子は、陽イオン交換基含有高分子が好ましい。該陽イオン交換基は、スルホン酸基、カルボン酸基またはホスホン酸基が好ましい。

そのような陽イオン交換基含有高分子としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルベンジルスルホン酸、特表2002-509152号公報およびEuropean Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001)に記載されているようなスルホン酸基を含有するスチレンー(エチレンーブチレン)ースチレントリブロック共重合体やスチレンー(エチレンープロピレン)ブロック共重合体、Macromolecules, Vol.28, 8702 (1995)やEuropean Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001)

に記載されているようなカルボン酸基を含有するスチレンー（エチレンーブチレン）ー スチレントリブロック共重合体やスチレンー（エチレンープロピレン）ブロック共重合体、特開 2 0 0 0－1 1 7 5 5 号公報に記載されているようなホスホン酸基を含有するポリスチレンなどの陽イオン交換基含有ポリスチレン系高分子、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸などの陽イオン交換基含有ビニル系高分子、ナフィオン（登録商標）、アシプレックス（登録商標）、フレミオン（登録商標）などのスルホン酸基またはカルボン酸基を含有するパーフルオロ系高分子など、主鎖が脂肪族系の高分子を挙げることができる。

また、陽イオン交換基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエーテルケトンケトン、芳香族ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることができる。例えば、特開昭 6 1－4 3 6 3 0 号公報、J. Membr. Sci., Vol. 83, 211 (1993)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol. 34, 2421 (1996)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol. 31, 853 (1993) および USP2001/0021764A1 に記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、Polymer, Vol. 27, 1626 (1986)、Polymer, Vol. 42, 5973 (2001) および Polymer, Vol. 34, 2836 (1993) に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、特開昭 5 7－2 5 3 2 8 号公報、特開昭 5 7－2 5 3 2 8 号公報、特開平 6－9 3 1 1 4 号公報、J. Membr. Sci., Vol. 199, 167 (2002)、J. Membr. Sci., Vol. 173, 17 (2000)、Polymer, Vol. 28, 1009 (1987)、Solid State Ionics, Vol. 106, 219 (1998)、Br. Polym. J., Vol. 17, 4 (1985) および Polym. Int., Vol. 50, 812 (2001) に記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、Macromolecules, Vol. 26, 5295 (1993) に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、高分子学会予稿集, Vol. 51, 744-746 (2002) に記載されているようなスルホン酸基を含有するポリイミド、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 51, 1399 (1994)、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 4017 (1984)、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 4029 (1984) および J. Membr. Sci., Vol. 146, 263 (1998) に記載されているようなスルホン酸基を含有するポ

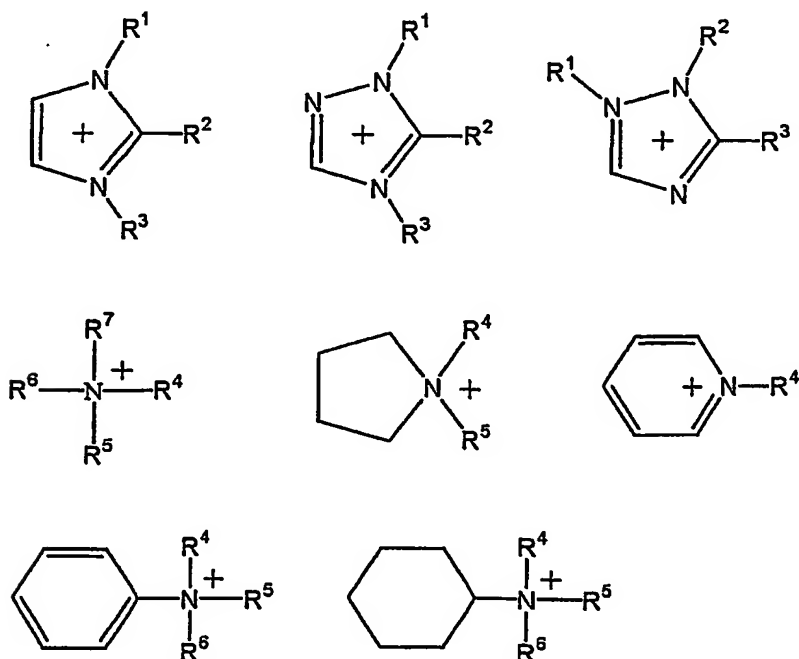
リフェニレンオキシドなどを挙げることができる。

これらの高分子は共重合体であってもよく、該共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても、グラフト共重合体であってもよい。

上記陽イオン交換基は、イオン交換容量が、0.3～7ミリ当量/gであることが好ましく、0.5～7ミリ当量/gであることがより好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、溶融塩がブリードアウトし、保持できなくなる恐れがあるので好ましくない。

本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と溶融塩との混合物における溶融塩としては、融点が、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下、さらに好ましくは60℃以下のものであり、公知のものを使用することができる。上記溶融塩は、カチオン成分とアニオン成分とから構成され、室温で液状のもの、常温溶融塩、イオン性液体などが好ましく用いられる。

上記溶融塩を構成するカチオン成分は、溶融塩の安定性などの点から、アンモニウムイオンであることが好ましく、次のような構造のカチオンを挙げることができる。



[ここで、 $R^1 \sim R^7$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を示す。また、環構造を有するものは、その環を構成する炭素原子に水素原子以外の置換基が結合していても良い。]

上記カチオン成分としては、例えば、環構造を有するものでは、イミダゾール環、トリアゾール環、ピロリジン環、ピリジン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびこれらに置換基を有するものが好ましく用いられ、直鎖または分岐アルキル基を有するものでは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素数1～10のアルキル基を有するものが好ましく用いられる。これらの中でも、イミダゾリウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオンなどが好ましい。

上記溶融塩を構成するアニオン成分は、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、カルボン酸、無機酸などが好ましい。具体的には、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 HSO_3^- 、ハロゲンイオンなどを挙げることができる。

上記のアニオン成分およびカチオン成分から構成される溶融塩の合成法は、公知であり、例えば、大野弘幸，「リチウム二次電池の技術革新と将来展望」，エヌ・ティー・エス，東京，p.79 (2001)、R.Hagiwaraら，J. Fluorine Chem.，Vol.105，221 (2000)、J. Sunら，Electrochimica Acta，Vol.46，1703 (2001)、P.Bonhote ら，Inorg. Chem.，Vol.35，1168 (1996)、D.R. McFarlaneら，Electrochim. Acta，Vol.45，1271 (2000)、特開2000-3620号公報、特開2000-11753号公報などに記載されている方法を用いて合成される。

具体的には、塩基性窒素含有化合物および／またはそのハロゲンとの塩と、酸および／またはその金属塩とを反応させることによって得られる。

上記溶融塩としては、具体的には下記のもものが好ましく挙げられる。

1，3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1，3-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1，2-ジメチルイ

ミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネートなどのトリフルオロメタンスルホネート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテートなどのトリフルオロアセテート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ビニルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどのテトラフルオロボレート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートなどのヘキサフルオロホスフェート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、2-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドなどのトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムメタンスルホネートなどのメタンスルホネート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムアセテートなどのアセテート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-ビニルイミダゾリウムナイトレートなどのナイトレート類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムナイトライト、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムナイトライトなどのナイトライト類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムサルファイト、1-メチルイミダゾリウムサルファイト、1-エチルイミダゾリウムサルファイト、1-ビニルイミダゾリウムサルファイトなどのサルファイト類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-メチルイミダゾリウムクロライド、1-エチルイミダゾリウムクロライド、1-ビニルイミダゾリウムクロライド、1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウムクロライド、1-ブチルピリジニウムクロライドなどのクロライド類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-エチルイミダゾリウムブロマイド、1-ビニルイミダゾリウムブロマイド、1-ブチルピリジニウムブロマイドなどのブロマイド類。

1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ビニルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、2-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドなどのビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド類。

これらの中でも、イミダゾリウム塩類が、室温での粘性が低く、好ましい。粘性が高すぎると、高分子微多孔質膜に溶融塩を含有させにくい。具体的には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メ

チルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどが好ましい。

本発明において上記高分子微多孔質膜に含有させる高分子と溶融塩との混合物における高分子と溶融塩との重量比は、高分子／溶融塩＝1／99～99／1の範囲であり、5／95～95／5の範囲が好ましい。溶融塩の比率が上記下限より小さいと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、溶融塩の比率が上記上限より大きいと、溶融塩が安定に保持できなくなり、好ましくない。

また、上記の高分子と溶融塩との混合物の含有割合は、1～99重量％であることが好ましく、5～95重量％であることがより好ましい。

ここで、上記含有割合は、次式で計算される。式中の W_1 は高分子微多孔質膜の重量、 W_2 は高分子と溶融塩との混合物を含有させた後の高分子電解質膜の重量を意味する。

$$\text{上記混合物の含有割合（重量％）} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100$$

上記混合物の含有割合が上記下限より少ないと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、上記混合物の含有割合が上記上限より大きいと、高分子微多孔質膜を用いることによる構造保持性の効果が小さくなり、好ましくない。

また、本発明において上記高分子微多孔質膜に単独で含有させる溶融塩としては、上記の高分子と溶融塩との混合物に用いられる溶融塩と同様のものが用いられる。

溶融塩を高分子微多孔質膜に単独で含有させる場合の該溶融塩の含有割合は、1～90体積％であることが好ましく、5～90体積％であることがさらに好ましい。

ここで、上記溶融塩の含有割合（体積％）は、次式で計算される。式中の S は高分子微多孔質膜の面積、 d は膜厚、 a は含浸させた溶融塩の重量、 b は溶融塩の密度を意味する。

$$\text{上記溶融塩の含有割合（体積％）} = a / (S \times d \times b) \times 100$$

上記熔融塩の含有割合が上記下限より少ないと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。

上記の両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、上記の高分子と熔融塩との混合物および／または熔融塩を含有する本発明の高分子電解質膜の好ましい形態の例を以下に挙げる。

熔融塩を、上記高分子微多孔質膜の孔内に含有する高分子電解質膜。

高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内に含有する高分子電解質膜。

高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内および両面に含有する高分子電解質膜。

上記高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有し、かつ、高分子と熔融塩との混合物からなる層が、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層されている高分子電解質膜。

本発明において、熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を上記熔融塩に浸漬することによって、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸、保持させることによって達成できる。必要ならば、減圧脱気および／または加圧しながら、熔融塩を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と熔融塩を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させてもよい。

また、上記熔融塩は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒の溶液として含浸させてもよく、その場合、後から加熱乾燥することにより該溶媒のみを除去すればよい。

上記熔融塩の溶液の調製に用いられる溶媒としては、上記高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、例えば、アミド系、スルホン系、アルコール系、エーテル系、ケトン系溶剤などが挙げられる。具体的には、水、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテ

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトンなどが好適に用いられる。

上記高分子微多孔質膜に上記の熔融塩または熔融塩の溶液を含浸させる温度は、熔融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が熔融あるいは分解するまでの温度または熔融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0～300℃の温度で行なうことができる。

また、本発明において、高分子と熔融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって達成できる。必要ならば、減圧脱気および／または加圧しながら、上記混合物の溶液を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と上記溶液を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記溶液を含浸させてもよい。

上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解する溶媒としては、上記高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、上記熔融塩の溶液の調製に用いられる上記溶媒と同様の溶媒が用いられる。

上記高分子微多孔質膜に上記混合物の溶液を含浸させる温度は、熔融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が熔融あるいは分解するまでの温度または熔融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0～300℃の温度で行なうことができる。

また、本発明において、上記高分子微多孔質膜の孔内に熔融塩を含有し、かつ、高分子と熔融塩との混合物からなる層が、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層されている高分子電解質膜の製造は、上記高分子微多孔質膜を上記熔融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に上記の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を覆層することにより達成できる。必要ならば、減圧脱気および／または加圧しなが

ら、熔融塩を透過させ、上記高分子微多孔質膜の孔内の気体と熔融塩を置換し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させてもよい。

また、上記熔融塩は、上記高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒の溶液として含浸させてもよく、その場合、後から加熱乾燥することにより溶媒のみを除去すればよい。

上記熔融塩の溶液の調製に用いられる溶媒および上記混合物の溶液の調製に用いられる溶媒としては、高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば特に制限はなく、上記の熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造において熔融塩の溶液の調製に用いられる溶媒と同様の溶媒が用いられる。

上記高分子微多孔質膜に、上記熔融塩を含浸させる温度および上記混合物の溶液を塗布する温度は、熔融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が熔融あるいは分解するまでの温度または熔融塩の分解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で行なうことができる。

上記の本発明の高分子電解質膜の製造においては、高分子微多孔質膜への熔融塩の含浸および高分子微多孔質膜への高分子と熔融塩との混合物の溶液の含浸を容易にするために、界面活性剤を用いてもよい。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数 $1 \sim 14$ のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数 $1 \sim 14$ のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、イミダゾール、ピリジン、脂肪族第3級アミンなどの第3アミン化合物、リチウムなどのアルカリ金属塩を保持させることもできる。

本発明によれば、例えば、 100°C において、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有する高分子電解質膜を適宜得ることができる。

以下、実施例および比較例により本発明の効果を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

1) イオン伝導度

60°C 、16時間真空乾燥した膜の両面を半径 0.65 cm のステンレス板で

挟み、密閉された容器に入れ、恒温器中、所定の温度下で、Princeton Applied Research 社製 FRD 1025 と Potentiostat/Galvanostat 283 を用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

2) 融点

パーキン－エルマー社製 DSC-7 を用いて、ヘリウム気流下、10℃/分の昇温速度で測定した。

3) 膜厚

接触式厚み計により測定した。

4) 空孔率

所定の大きさに切取った高分子微多孔質膜の膜厚および重量を測定し、目付重量から空孔率を次式によって求めた。式中の S は高分子微多孔質膜の面積、d は膜厚、w は測定した重量、D はポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は 1.34 とした。

$$\text{空孔率} = (1 - w / (S \times d \times D)) \times 100$$

5) 平均孔径

ユアサアイオニクス (株) 製オートスキャン-60+500 ポロシメータを用いて、水銀圧入法により、細孔直径 3.4 nm ~ 400 μm の測定範囲において、3.4 nm ~ 1 μm の範囲の平均値を求めた。

6) 線膨張係数

島津製作所製 TMA-50 を用いて、窒素雰囲気下、20℃/分で 50 ~ 200℃まで昇温したときの線膨張係数を求めた。

7) T_g

レオメトリック社製 RSA II を用いて、引張りモードにて、周波数 5 Hz、ひずみ 0.1%、3℃/分で -50 ~ 500℃まで昇温したときの動的粘弾性および損失正接の温度分散プロファイルより算出した。

8) η_{sp}/c (溶液粘度)

N-メチルー2-ピロリドン を溶媒として、0.5 g/dL の濃度でポリマーを溶解し、ウベローデ粘度計を用いて 25℃の温度で測定し、次式(1)を用いて計算した。

(1)

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_s - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

ここで、 t_s は溶液の測定時間、 t_0 は溶媒の測定時間、 c は溶液濃度を示す。

9) イオン交換容量

試料を 0.01 N の水酸化ナトリウム水溶液中で 16 時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を 0.01 N の塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

10) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作製し、日本電子(株) JEM-200CX を用いて、90000 倍で観察を行った。

(合成例 1)

攪拌器、窒素導入管および排気管を備えた四つ口セパラブルフラスコ中に、溶媒として N, N-ジメチルアセトアミドおよびジアミン成分として 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを入れ、窒素雰囲気下、40℃にて攪拌、溶解させた。次いで、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をジアミン成分に対して等モルまで順次数段階に分けて添加し、40℃で約 12 時間攪拌反応させることで、固形成分の重量比が 9.1 重量%の粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を、鏡面研磨した SUS 板上に流延し、その後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン製微多孔質膜(宇部興産社製; UP-3025)で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬することでポリアミック酸微多孔質膜を得た。この膜の周囲をピンテンターで固定した後、大気中にて 320℃で熱処理を行うことで、次の特性を持つポリイミド微多孔質膜 PI-1 を得た。

T_g 275℃

平均孔径 0.18 μm

空孔率 35%

ガーレイ値 150 sec/100 cc

膜厚 31 μm

線膨張係数 $3.830 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

(合成例2)

攪拌器、窒素導入管および排気管を備えた四つ口セパラブルフラスコ中に、溶媒としてN，N-ジメチルアセトアミドおよびジアミン成分として4，4'-ジアミノジフェニルエーテルと3，3'-ジヒドロキシー4，4'-ジアミノビフェニルとをモル比が6/4になるように仕込み、窒素雰囲気下、40℃にて攪拌、溶解させた。次いで、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をジアミン成分に対して等モルまで順次数段階に分けて添加し、40℃で約12時間攪拌反応させることで、固形成分の重量比が9.0重量%の粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を、鏡面研磨したSUS板上に流延し、その後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン製微多孔質膜（宇部興産社製；UP-3025）で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬することでポリアミック酸微多孔質膜を得た。この膜の周囲をピンテンターで固定した後、大気中にて320℃で熱処理を行うことで、次の特性を持つポリイミド微多孔質膜PI-2を得た。

T_g 290℃

平均孔径 0.12 μm

空孔率 68%

ガーレイ値 66 sec/100 cc

膜厚 76 μm

線膨張係数 $4.634 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

(合成例3)

N-エチルイミダゾール16gをエタノール20mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸25gを0℃で滴下した。室温に戻して一晩攪拌後、60℃で16時間真空乾燥し、無色透明な液体状のN-エチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸塩（EtIm+TfS⁻）を得た。得られた塩の融点（文献値；7.8℃）をDSC測定により評価した結果、6.3℃と21.0℃に吸熱ピークが観察された。

(合成例 4)

ビス(4-フルオロフェニル)スルホン 51.4 g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 25 g、4,4'-ビフェノール 18.9 g および炭酸カリウム 36 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 300 mL とトルエン 200 mL を添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃ まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーを得た。得られたコポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.55 であった。

上記のコポリマー 10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、減圧乾燥して、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.73 mmol/g であった。また、このポリマーを N,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜の TEM 観察で、相分離構造が観察されなかったことからランダム共重合体であることを確認した。

(合成例 5)

市販のポリ(オキシ-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンカルボニル-1,4-フェニレン) (重量平均分子量約 20,800、数平均分子量 10,300、融点 322℃) 10 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、そのまま室温で 45 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を洗浄水が中性になるまで多量の水で洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルエーテルケトンを得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.54 mmol/g であった。

(合成例 6)

攪拌機、水分定量器、温度計および窒素導入管の付いた 4 口フラスコ中に、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン 51.4 g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 50 g および炭酸カリウム 36 g を仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド 300 mL とトルエン 200 mL を添加して、窒素気流下、加熱、攪

拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して疎水性セグメントプレポリマーaを得た。得られたポリマーaの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.42であった。

ビス(4-フルオロフェニル)スルホン25.7g、4,4'-ビフェノール18.9gおよび炭酸カリウム18gを仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLを添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーb溶液を調製した。別に、疎水性セグメントプレポリマーa42.6gおよび炭酸カリウム0.5gを、N,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLの混合物に添加して、窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、ポリマーaのカリウム塩溶液を調製した。疎水性セグメントプレポリマーaのカリウム塩溶液をポリマーb溶液に添加し、160℃で、1時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーを得た。得られたコポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.63であった。

得られたコポリマー10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーの還元粘度は、0.42dL/g、イオン交換容量は、1.78mmol/gであり、¹H-NMRより求めた親水性セグメントの重量分率は、0.49であった。また、このスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

(実施例1)

合成例1で得られたポリイミド微多孔質膜PI-1を直径13mmのディスク

状に切り抜き、試験片とした。合成例 3 で得られた BtIm+TfS⁻ を減圧吸引して、このポリイミド微多孔質膜の試験片に含浸させた。両面が濡れたままの状態が減圧吸引を終了した後、両面に溢れている BtIm+TfS⁻ を薬包紙で拭き取った。この含浸操作後、試験片は濃色となり、BtIm+TfS⁻ が微孔内に保持されたことが示唆された。試験片の重量増加から計算した BtIm+TfS⁻ の含有割合は、19 体積%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 1 および図 1 に示した。150℃におけるイオン伝導度は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、BtIm+TfS⁻ の保持性も良好であった。

(実施例 2)

合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様に行った。BtIm+TfS⁻ を含浸後、試験片は濃色となり、BtIm+TfS⁻ が微孔内に保持されたことが示唆された。試験片の重量増加から計算した BtIm+TfS⁻ の含有割合は、66 体積%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 1 および図 1 に示した。150℃におけるイオン伝導度は、 $2.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、BtIm+TfS⁻ の保持性も良好であった。

表 1

| 温 度 (℃) | イオン伝導度 (S cm^{-1}) | |
|------------|-------------------------------|----------------------|
| | 実施例 1 | 実施例 2 |
| 50 | 5.1×10^{-5} | 4.7×10^{-4} |
| 80 | 1.1×10^{-4} | 7.1×10^{-4} |
| 120 | 1.4×10^{-4} | 1.6×10^{-3} |
| 150 | 2.5×10^{-4} | 2.6×10^{-3} |

(比較例 1)

合成例 1 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 1 に何も含浸させずにそのま

まイオン伝導度の測定を試みたが、イオン伝導性を示さなかった。

(比較例 2)

合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 に何も含浸させずにそのままイオン伝導度の測定を試みたが、イオン伝導性を示さなかった。

(実施例 3)

合成例 4 で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと合成例 3 で得られた EtIm+TfS⁻ をそれぞれ 6.72 重量%、27.6 重量% (重量比は 20/80) の濃度になるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した。合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I - 2 を直径 13 mm のディスク状に切り抜いて試験片とし、上記溶液を減圧吸引しながら含浸させた。両面が濡れたままの状態が減圧吸引を終了し、両面に溢れている溶液を軽く拭き取った後、60℃で 2 時間、120℃で 12 時間、150℃で 2 時間、減圧乾燥し、溶媒を除去した。この含浸操作後、試験片が濃色となり、両面に粘着性があったことから、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm+TfS⁻ が微孔内および両面に保持されたことが示唆された。試験片の厚みは 75 μm から 108 μm へ増加した。また、重量増加から計算した、この試験片におけるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm+TfS⁻ の含有割合は、74 重量%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 2 および図 2 に示した。148℃におけるイオン伝導度は、 $5.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと EtIm+TfS⁻ の保持性も良好であった。

表 2

| 温度 (°C) | イオン伝導度 (S cm^{-1}) |
|---------|-------------------------------|
| 50 | 1.2×10^{-3} |
| 80 | 2.5×10^{-3} |
| 121 | 4.0×10^{-3} |
| 148 | 5.3×10^{-3} |

(実施例 4)

合成例 6 で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと合成例 3 で得られた BtIm+TfS⁻ をそれぞれ 12 重量%ずつ（重量比は 50/50）の濃度になるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した。一方で、合成例 2 で得られたポリイミド微多孔質膜 P I-2 を直径 13 mm のディスク状に切り抜いて試験片とし、BtIm+TfS⁻ を減圧吸引しながら含浸させた。両面が濡れたままの状態 で減圧吸引を終了した。試験片が濃色になったことから、BtIm+TfS⁻ が保持されたことが示唆された。この試験片の両面に、予め調製したスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと BtIm+TfS⁻ の上記溶液を塗布した後、60℃で 2 時間、120℃で 12 時間、150℃で 2 時間、減圧乾燥して溶媒を除去し、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと BtIm+TfS⁻ からなる膜を両面に覆層させた。この試験片の両面には粘着性があった。試験片の厚みは 75 μm から 127 μm へ増加した。また、重量増加から計算した、この試験片におけるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと BtIm+TfS⁻ の含有割合は、79 重量%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表 3 および図 3 に示した。150℃におけるイオン伝導度は、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと BtIm+TfS⁻ の保持性も良好であった。

表 3

| 温度 (℃) | イオン伝導度 (S cm^{-1}) |
|--------|-------------------------------|
| 49 | 1.1×10^{-4} |
| 79 | 3.6×10^{-4} |
| 120 | 1.3×10^{-3} |
| 150 | 2.3×10^{-3} |

産業上の利用可能性

本発明によれば、安価で耐久性があり、機械的強度に優れ、高温でも構造保持

性に優れ、高分子微多孔質膜に熔融塩を安定に保持でき、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜およびその製造法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜に、重量比 1 / 99 ~ 99 / 1 の範囲の高分子と熔融塩との混合物および／または熔融塩を含有させてなることを特徴とする高分子電解質膜。
2. 上記熔融塩を含有させてなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
3. 上記の高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内に含有させてなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
4. 上記の高分子と熔融塩との混合物を、上記高分子微多孔質膜の孔内および両面に含有させてなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
5. 上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含有させ、かつ、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を、上記高分子微多孔質膜の両面に覆層させてなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
6. 上記高分子微多孔質膜の平均孔径が 0.01 ~ 50 μm である請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
7. 上記高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度を 100℃ 未満に持たない耐熱性高分子からなる請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
8. 上記耐熱性高分子が、芳香族系耐熱性高分子である請求の範囲第 7 項記載の高分子電解質膜。
9. 上記高分子微多孔質膜が、ポリイミド微多孔質膜である請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
10. 上記ポリイミド微多孔質膜を構成するポリイミドのジアミン成分のうち、1 モル%以上が 3, 3' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニルである請求の範囲第 9 項記載の高分子電解質膜。
11. 上記高分子微多孔質膜の空孔率が 10 ~ 90 体積% である請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
12. 上記混合物の構成成分の高分子が、陽イオン交換基含有高分子である請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質膜。
13. 上記陽イオン交換基が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン

酸基であり、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g～7ミリ当量/gである請求の範囲第12項記載の高分子電解質膜。

14. 上記熔融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有する請求の範囲第1項記載の高分子電解質膜。

15. 上記の高分子と熔融塩との混合物の含有割合が1～99重量%である請求の範囲第1項記載の高分子電解質膜。

16. 上記熔融塩の含有割合が1～90体積%である請求の範囲第1項記載の高分子電解質膜。

17. 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を熔融塩に浸漬することによって、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させることを特徴とする熔融塩を含有する高分子電解質膜の製造法。

18. 減圧脱気および/または加圧しながら、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させる請求の範囲第17項記載の高分子電解質膜の製造法。

19. 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に、重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液に、上記高分子微多孔質膜を浸漬し、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させた後、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜に上記の高分子と熔融塩との混合物を保持させることを特徴とする高分子と熔融塩との混合物を含有する高分子電解質膜の製造法。

20. 減圧脱気および/または加圧しながら、上記高分子微多孔質膜に上記溶液を含浸させる請求の範囲第19項記載の高分子電解質膜の製造法。

21. 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜を熔融塩に浸漬し、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させた後、上記高分子微多孔質膜の両面に、該高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に重量比1/99～99/1の範囲の高分子と熔融塩との混合物を溶解した溶液を塗布し、上記溶媒を乾燥除去することによって、上記高分子微多孔質膜の両面に、上記の高分子と熔融塩との混合物からなる層を覆層することを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

22. 減圧脱気および/または加圧しながら、上記高分子微多孔質膜の孔内に上記熔融塩を含浸させる請求の範囲第21項記載の高分子電解質膜の製造法。

図 1

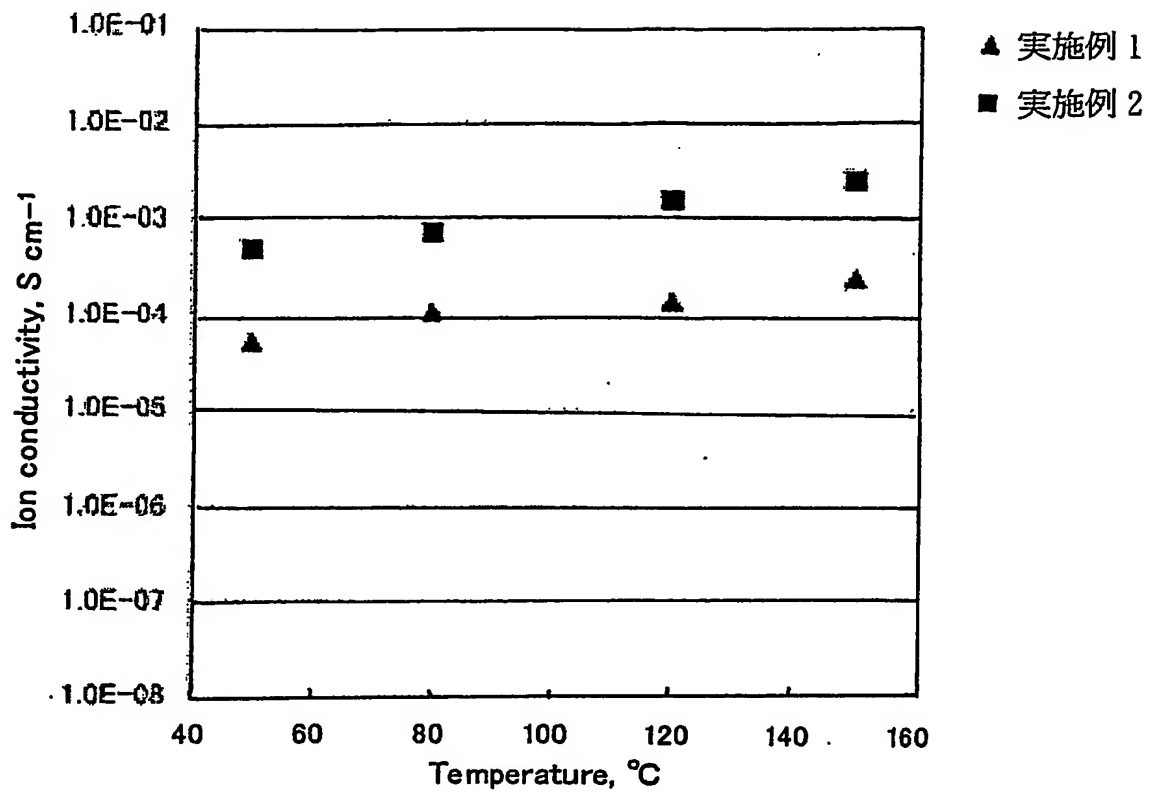
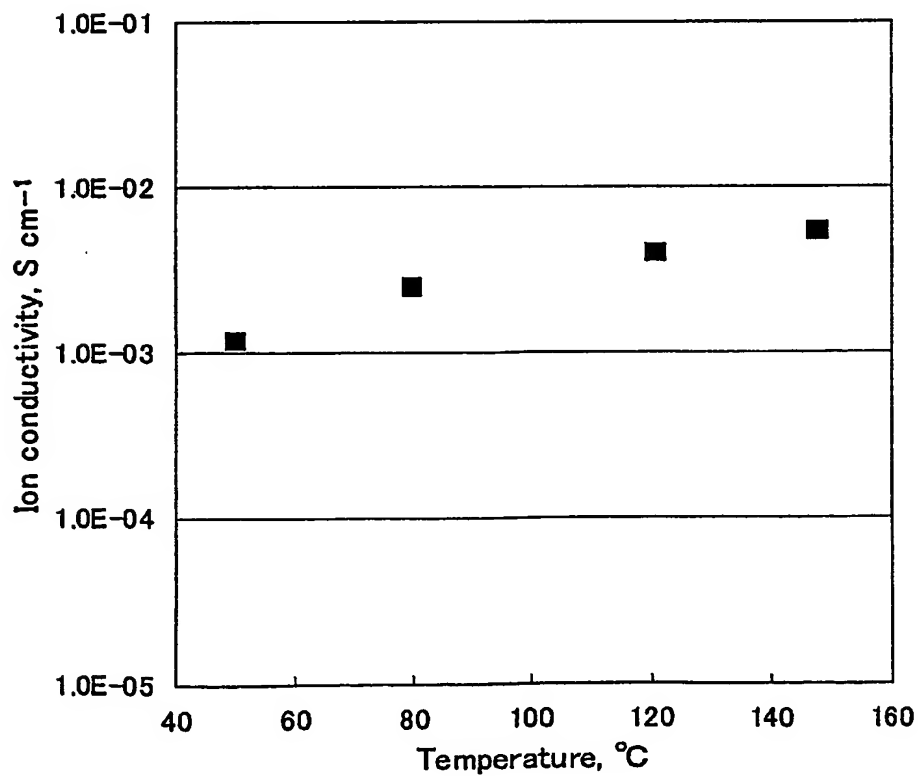
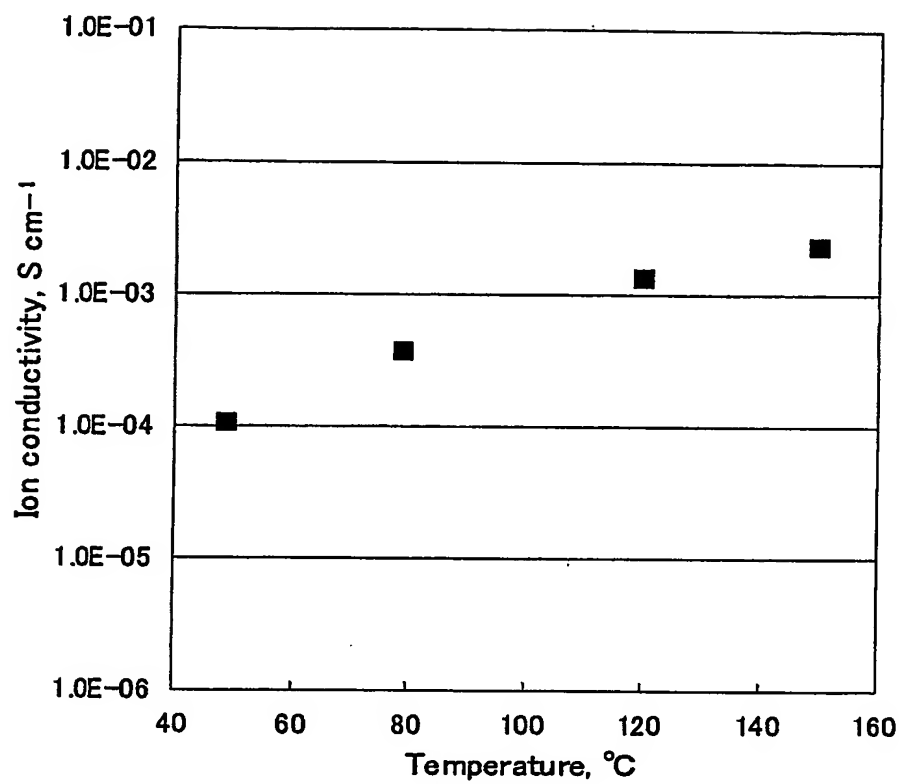


図 2



3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B1/06, H01B13/00, H01M6/18, H01M8/02, H01M10/40,
H01G9/00, G02F1/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|--|
| Y A | WO 01/86748 A1 (Yuasa Corp., & The Kansai Electric Power Co., Inc.), 15 November, 2001 (15.11.01), Claims; page 11, line 10 to page 12, line 19; Fig. 1 & JP 2001-319688 A & JP 2002-110225 A | 1-4, 6-11, 14-16, 17-18, 19-20 5, 12-13, 21-22 |
| Y A | JP 10-92467 A (Toshiba Corp.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims; Par. Nos. [0031] to [0034]; Fig. 1 (Family: none) | 1-4, 6-11, 14-16, 17-18, 19-20 5, 12-13, 21-22 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September, 2003 (18.09.03)Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07740

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|--|
| Y A | JP 11-86905 A (Toshiba Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), Claims; Par. Nos. [0039] to [0042]; Fig. 1 (Family: none) | 1-4, 6-11, 14-16, 17-18, 19-20 5, 12-13, 21-22 |
| Y A | JP 6-287336 A (Toshiba Corp.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims; Par. Nos. [0001] to [0028] (Family: none) | 1-4, 6-11, 14-16, 17-18, 19-20 5, 12-13, 21-22 |
| Y A | JP 2002-3478 A (Japan Science and Technology Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims (Family: none) | 1, 3-4, 6-11, 14-16, 19-20 5, 12-13, 21-22 |
| Y | JP 2000-182672 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 June, 2000 (30.06.00), Claims (Family: none) | 7 |
| Y | JP 7-37604 A (Canon Inc.), 07 February, 1995 (07.02.95), Par. Nos. [0001] to [0017] (Family: none) | 8-10 |
| E, A | JP 2003-229336 A (Ube Industries, Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), (Family: none) | 1-16, 17-18, 19-20, 21-22 |
| E, A | JP 2003-257484 A (Ube Industries, Ltd.), 12 September, 2003 (12.09.03), (Family: none) | 1-16, 17-18, 19-20, 21-22 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01B13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, H01B13/00, H01M 6/18, H01M 8/02,
H01M10/40, H01G 9/00, G02F 1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|---|
| Y A | WO 01/86748 A1(株式会社ユアサコーポレーション & 関西電力株式会社)2001. 11. 15, 請求の範囲, 第11頁第10行~第12頁第19行, 第1図 & JP 2001-319688 A & JP 2002-110225 A | 1~4, 6~ 11, 14~16, 17 ~18, 19~20 5, 12~13, 21 ~22 |
| Y A | JP 10-92467 A(株式会社東芝)1998. 04. 10, 特許請求の範囲, 【0031】~【0034】, 【図1】(ファミリーなし) | 1~4, 6~ 11, 14~16, 17 ~18, 19~20 5, 12~13, 21 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 09. 03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--|
| | | ～22 |
| Y A | JP 11-86905 A(株式会社東芝)1999. 03. 30, 特許請求の範囲, 【0039】～【0042】, 【図1】(ファミリーなし) | 1～4, 6～11, 14～16, 17～18, 19～20 5, 12～13, 21 ～22 |
| Y A | JP 6-287336 A(東燃株式会社)1994. 10. 11, 特許請求の範囲, 【0001】～【0028】(ファミリーなし) | 1～4, 6～11, 14～16, 17～18, 19～20 5, 12～13, 21 ～22 |
| Y A | JP 2002-3478 A(科学技術振興事業団)2002. 01. 09, 特許請求の範囲(ファミリーなし) | 1, 3～4, 6 ～11, 14～16, 19～20 5, 12～13, 21 ～22 |
| Y | JP 2000-182672 A(日本電池株式会社)2000. 06. 30, 特許請求の範囲(ファミリーなし) | 7 |
| Y | JP 7-37604 A(キャノン株式会社)1995. 02. 07, 【0001】～【0017】(ファミリーなし) | 8～10 |
| E, A | JP 2003-229336 A(宇部興産株式会社)2003. 08. 15(ファミリーなし) | 1～16, 17～18, 19～20, 21 ～22 |
| E, A | JP 2003-257484 A(宇部興産株式会社)2003. 09. 12(ファミリーなし) | 1～16, 17～18, 19～20, 21 ～22 |